

Lösungsblatt 3

Carnot-Prozess, Entropie, 2. & 3. HS

Physikalische Chemie 1 - Thermodynamik

WS 2018/19

Übungsleitung: Monja Sokolov, Mila Andreeva

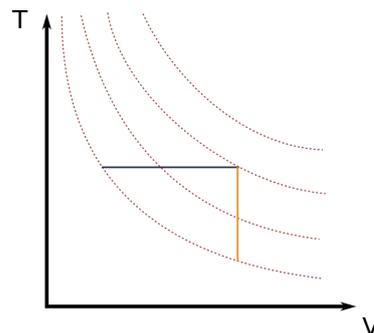
Aufgabe 1

Die Irreversibilität thermodynamischer Prozesse wird von der Zustandsfunktion S beschrieben.

- In welcher Hinsicht sind irreversible Prozesse nicht umkehrbar? Was unterscheidet 'reversibel' von 'quasistationär'?
- Nennen Sie Beispiele für irreversible thermodynamische Prozesse.
- Zeichnen Sie in ein T - V -Diagramm mehrere Adiabaten sowie die zwei irreversiblen Beispielprozesse aus der Vorlesung ein.

Lösung:

- Reversibel: Umkehrbar, ohne dass von außen Arbeit zugeführt werden muss; die Arbeit ist nach dem Prozess im System gespeichert und entlang der Arbeitskoordinate vollständig verfügbar.
Irreversibel: Es muss Arbeit von außen zugeführt werden, um den Prozess umkehren zu können; die für die Umkehrung nötige Energie ist dissipiert (verteilt) und steht deswegen entlang der Arbeitskoordinate nicht mehr zur Verfügung.
Quasistatisch: Prozess wird im Gleichgewicht/sehr nahe am Gleichgewicht geführt. Nur thermodynamische Prozesse, die quasistatisch geführt werden, können reversibel sein. Es gibt aber auch quasistatische Prozesse, die irreversibel sind.
- Irreversible isotherme Expansion eines idealen Gases; irreversible isochore Erwärmung; alle Prozesse, die nicht quasistatisch geführt werden
- gestrichelt: **Adiabaten**, horizontale: **Isotherme beim Überströmversuch**, vertikale: **Isochore**



Aufgabe 2

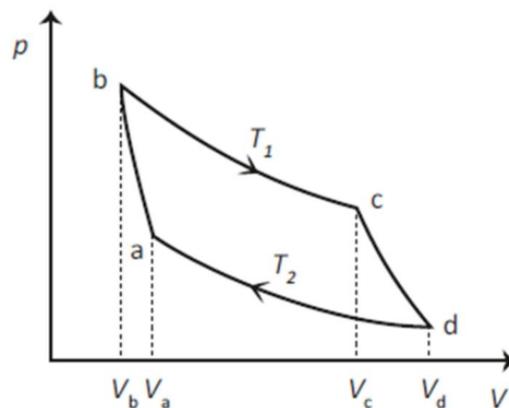
Eine Wärmekraftmaschine nutzt den Carnot-Prozess an 1 mol eines idealen Gases.

- Zeichnen Sie ein p - V -Diagramm für die Wärmekraftmaschine. Aus welchen Teilprozessen besteht der Kreisprozess?
- Stellen Sie Gleichungen für die Entropieänderungen in den einzelnen Schritten des Kreisprozesses auf.
- Verwenden Sie die Adiabaten Gleichung $TV^{\kappa-1} = \text{const.}$, um die Gesamtänderung der Entropie des Systems in einem Zyklus zu berechnen.
- Zeichnen Sie ein T - S -Diagramm für den Carnot-Prozess.
- Was müsste man machen, um den Wirkungsgrad der Wärmekraftmaschine zu maximieren? Wodurch wird das verhindert?

Lösung:

a)

- a \rightarrow b: Adiabatische Kompression
b \rightarrow c: Isotherme Expansion
c \rightarrow d: Adiabatische Expansion
d \rightarrow a: Isotherme Kompression



- b) Adiabatische Kompression und adiabatische Expansion: $\Delta S = 0$
Isotherme Expansion und isotherme Kompression:

$$\Delta S_{bc} = \frac{\Delta Q_{bc}}{T} = -\frac{\Delta W_{bc}}{T} = \int_{V_b}^{V_c} \frac{pdV}{T} = \int_{V_b}^{V_c} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \left(\frac{V_c}{V_b} \right)$$
$$\Delta S_{da} = \frac{\Delta Q_{da}}{T} = -\frac{\Delta W_{da}}{T} = \int_{V_d}^{V_a} \frac{pdV}{T} = \int_{V_d}^{V_a} \frac{nR}{V} dV = nR \ln \left(\frac{V_a}{V_d} \right)$$

c)

$$\text{Adiabate } a \rightarrow b : T_a V_a^{\kappa-1} = T_b V_b^{\kappa-1} \Rightarrow \frac{T_b}{T_a} = \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\kappa-1}$$

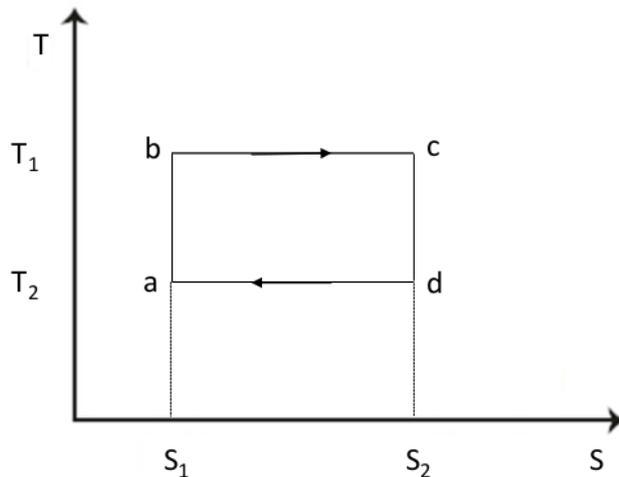
$$\text{Adiabate } c \rightarrow d : T_c V_c^{\kappa-1} = T_d V_d^{\kappa-1} \Rightarrow \frac{T_c}{T_d} = \left(\frac{V_d}{V_c}\right)^{\kappa-1}$$

$$\text{Mit } T_a = T_d \text{ und } T_b = T_c : \left(\frac{V_a}{V_b}\right)^{\kappa-1} = \frac{T_b}{T_a} = \frac{T_c}{T_d} = \left(\frac{V_d}{V_c}\right)^{\kappa-1} \Leftrightarrow \frac{V_a}{V_b} = \frac{V_d}{V_c} \Leftrightarrow \frac{V_d}{V_a} = \frac{V_c}{V_b}$$

$$\text{Eingesetzt : } \Delta S_{bc} = nR \ln \left(\frac{V_c}{V_b}\right) = nR \ln \left(\frac{V_d}{V_a}\right) = -nR \ln \left(\frac{V_a}{V_d}\right) = -\Delta S_{da}$$

Da δQ_{bc} und δQ_{da} per Konvention unterschiedliche Vorzeichen haben müssen (einmal geht Wärme ins System, einmal geht sie raus), ist $\Delta S_{bc} + \Delta S_{da} = 0$. Obwohl die Wärmen betragsmäßig sehr unterschiedlich sind, gleicht sich das durch die unterschiedliche Temperatur aus (S ist eine Zustandsfunktion, $dS = \frac{\delta Q}{T}$ ist ein totales Differenzial).

d)



e) Der Wirkungsgrad $\eta_c = 1 - \frac{T_2}{T_1}$ ist umso größer, je kleiner $\frac{T_2}{T_1}$ ist, also je kleiner T_2 und je größer T_1 ist. Für $T_2 = 0$ wäre der Wirkungsgrad maximal. Allerdings sagt der dritte Hauptsatz aus, dass dieser absolute Nullpunkt nicht erreicht werden kann.

Einschub: Reaktionsentropien

Analog zu den molaren Reaktionsenthalpien wird die Entropieänderung einer Reaktion aus den Standardentropien der beteiligten Stoffe berechnet:

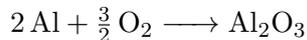
$$\Delta_r S_m^\ominus = \sum_{i \in \text{Produkte}} \nu_i S_{m,i}^\ominus - \sum_{i \in \text{Reaktanden}} \nu_i S_{m,i}^\ominus$$

Um die Temperaturabhängigkeit der Entropien zu berücksichtigen, kann man je nach Prozessführung die spezifische Wärmekapazität c_p oder c_V nutzen:

$$S(T_2) = S(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \frac{c}{T} dT \left(= S(T_1) + c \ln \left(\frac{T_2}{T_1} \right) \text{ bei idealem Gas} \right)$$

Aufgabe 3

Betrachtet wird die Bildung von Korund (Al_2O_3) aus den Elementen:



- Berechnen Sie die molare Bildungsentropie für die Reaktion bei Standardbedingungen.
- Um wie viel Prozent ändert sich $\Delta_f S_m$, wenn die Reaktion bei 50°C durchgeführt wird?

Verwenden Sie dabei die folgenden Daten unter der Näherung, dass c_p in diesen Temperaturbereichen als konstant angenommen werden kann:

Stoff	S_m^\ominus in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	c_p in $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
Al	28.33	24.35
O_2	205.14	29.36
Al_2O_3	50.92	79.04

Lösung:

$$\begin{aligned} \text{a) } \Delta_f S_m^\ominus &= S_m^\ominus(\text{Al}_2\text{O}_3) - 2S_m^\ominus(\text{Al}) - \frac{3}{2}S_m^\ominus(\text{O}_2) \\ &= 50.92 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} - 2 \cdot 28.33 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} - \frac{3}{2} \cdot 205.14 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \\ &= -313.45 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1} \end{aligned}$$

b) $S_m(T_2) = S_m^\ominus + c_p \cdot \ln\left(\frac{T_2}{T^\ominus}\right)$

Beispielhaft für Al:

$$\begin{aligned} S_m(\text{Al}, 323.15 \text{ K}) &= S_m^\ominus(\text{Al}) + c_p(\text{Al}) \cdot \ln\left(\frac{323.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}}\right) \\ &= 28.33 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} + 24.35 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \cdot \ln\left(\frac{323.15 \text{ K}}{298.15 \text{ K}}\right) \\ &= 30.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Analog: $S_m(\text{O}_2, 323.15 \text{ K}) = 207.50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $S_m(\text{Al}_2\text{O}_3, 323.15 \text{ K}) = 57.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
 Reaktionsentropie:

$$\begin{aligned} \Delta_f S_m(\text{Al}_2\text{O}_3, 323.15 \text{ K}) &= S_m(\text{Al}_2\text{O}_3, 323.15 \text{ K}) - 2S_m(\text{Al}, 323.15 \text{ K}) - \frac{3}{2}S_m(\text{O}_2, 323.15 \text{ K}) \\ &= 57.28 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - 2 \cdot 30.29 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} - \frac{3}{2} \cdot 207.50 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ &= -314.55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \end{aligned}$$

Prozentuale Änderung: $\frac{-314.55 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}}{-313.45 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}} = 1.0035 \rightarrow$ Zunahme um 0.35 %